

PAT-NO: JP406065123A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06065123 A

TITLE: PRODUCTION OF PARTIALLY OXIDATION PRODUCTS OF  
METHANOL

PUBN-DATE: March 8, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OTSUKA, KIYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

mitsui toatsu chem inc

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04222884

APPL-DATE: August 21, 1992

INT-CL (IPC): C07C027/00, B01J023/46 , C07C041/50 , C07C043/303 ,  
C07C047/052  
                  , C07C067/00 , C07C069/06 , C07B061/00

US-CL-CURRENT: 568/472

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a process for producing partial oxidation products of methanol such as formaldehyde, methyl formate and dimethoxymethane from methanol and oxygen using a novel catalyst comprising an ion conductor and at least two different kinds of metal components.

CONSTITUTION: A mixture of methanol and oxygen is brought into contact with a novel catalyst comprising a combination of a proton conductor and 2 or more different kinds of metals to produce the partial oxidation products of methanol. Particularly, a combination of rhodium with iridium is

preferably  
used and they are mixed with an ionic conductor containing a  
carbonaceous  
substance and phosphoric acid and the resultant catalyst is used to  
enable  
efficient production of the partial oxidation products of methanol.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65123

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 27/00	3 5 0	8827-4H		
B 0 1 J 23/46	3 1 1 X	8017-4G		
C 0 7 C 41/50				
43/303		8619-4H		
47/052		7457-4H		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-222884

(22)出願日 平成4年(1992)8月21日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 大塚 潔

東京都江東区越中島1丁目3番16-605

(54)【発明の名称】 メタノールの部分酸化物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 イオン伝導体と異なる2種類以上の金属成分からなる新規触媒を用いてメタノールと酸素によりメタノールの部分酸化物であるホルマリン、蟻酸メチル及びジメトキシメタン等を製造する方法を提供する。

【構成】 触媒として、プロトン伝導体に異なる2種類以上の金属の組み合わせからなる新規触媒にメタノール及び酸素の混合物を接触させてメタノールの部分酸化物を製造する。とりわけ金属成分としてはロジウム及びイリジウムの組み合わせが良好であり、これに更に炭素質物質及びリン酸含有膜等のイオン伝導体からなる触媒を用いる事で効率よくメタノールの部分酸化物を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン伝導体物質上に異なる二種類以上の金属種からなる金属および／またはこれらの金属化合物からなる混合物を存在させ、これにメタノール、酸素および水の混合物を接触させることを特徴とするメタノールの部分酸化物の製造方法。

【請求項2】 イオン伝導体物質上にイリジウム金属およびイリジウム化合物から選ばれた少なくとも一種以上と、ロジウム金属およびロジウム化合物から選ばれた少なくとも一種以上からなる混合物を存在させた触媒にメタノール、酸素および水の混合物を接触させる請求項1記載の方法。

【請求項3】 イオン伝導体物質上に存在させる金属および／または金属化合物の構成金属が周期律表において、第3、4、5、6、7、8、9、10、11および12族金属から選ばれた金属である請求項1記載の方法。

【請求項4】 イオン伝導体物質上に更に導電性炭素質物質を存在させる請求項1および2記載の方法。

【請求項5】 導電性炭素質物質が、活性炭、グラファイト、カーボンブラックおよびカーボンウィスカーから選ばれた少なくとも1種以上である請求項4記載の方法。

【請求項6】 導電性炭素質物質があらかじめ酸化処理された炭素質物質である請求項4記載の方法。

【請求項7】 酸化処理が過マンガン酸塩水溶液、硝酸水溶液、重クロム酸塩水溶液および硫酸水溶液から選ばれた少なくとも1種以上の溶液中で炭素質物質を加熱もしくは室温で接触又は放置することである請求項6記載の方法。

【請求項8】 メタノールの部分酸化物がホルマリン、蟻酸メチル及び／又はジメトキシメタンである請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イオン伝導体上に異なる二種類以上の金属種からなる金属および／またはこれらの金属化合物を存在させたものを触媒としてメタノールの部分酸化物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等を製造する方法に関する。

【0002】メタノールの部分酸化物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等は酢酸、ホルマリン等製造の中間体であり、工業的に極めて重要な物質である。

## 【0003】

【従来の技術】従来、メタノールの部分酸化物であるホルマリン、ジメトキシメタン（メチラール）および蟻酸メチル等はメタノールと酸素を触媒存在下に接触させて得る方法が一般的に知られている。ホルマリンの製造は、メタノールを原料とし、銀触媒存在下に空気を存在させて500℃前後の高温反応によって一般的に製造

されている。一方、メチラールは最近低濃度の水を含有了ホルマリンの製造原料として注目されている。例えば、特開平1-287051号および化学工学、第52巻、411頁によれば固体酸触媒を用いて、ホルムアルデヒドとメタノールより製造している。しかしながら、この方法においては、原料としてホルムアルデヒドを使用しており、直接メタノールから製造はしておらず、上記したホルマリンを経由した間接的なメタノールからの製造方法である。

【0004】又、蟻酸メチルの製造方法としては、例えば、特公昭57-2702号、特公昭57-26502号、特開昭54-12315号、では、触媒として銅-亜鉛系を用いて反応温度300℃程度でメタノールの脱水素により製造している。又、特開昭56-16963号、特開昭57-128642号では水素と一酸化炭素をニッケル、銅等の触媒の存在下に高温高压条件下で反応させ蟻酸メチルを得ている。

【0005】しかしながら、これらのメチラール、蟻酸メチルの製造方法は反応条件が高温であったり又高压である等過酷であり、穏和な条件下での製造方法とはいえない。

【0006】近年、燃料電池システムを用いて、穏和な条件下で種々の有用な化合物を製造すると同時に電力を取り出す試みがなされてきている。例えば、燃料電池システムを用いたメタノールの部分酸化に関しては、Chemistry Letters; 1945-1948ページ(1987年)で本発明者らが実施したもの以外は知られていない。この方法は、触媒電極として、アノード及びカソードに白金電極を用いており、加えて、アノード側にメタノール、カソード側に酸素を導入することによって、メタノールの部分酸化物である、ジメトキシメタン（メチラール）、蟻酸メチル等を製造している。しかしながら、この方法では、アノード側に導入する物質には被酸化物（メタノール）、カソード側に供給する物質は酸素等の酸化剤と各々区別して供給する必要があり、酸化剤と被酸化物を混在させることは出来ず、必然的に、反応を行うためには予めこれらを分離する必要性があった。加えて、各タイオン伝導体膜により各電極質を隔離せねばならず装置的にも難点がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、メタノールの部分酸化物の製造を、穏和な条件下で且つ、原料であるメタノールと酸素を取って分離することもなく、加えて燃料電池型反応のように装置的に複雑なものを用いずに、簡便に製造することにより、製造工程の煩雑さ、エネルギーの大量消費、低い部分酸化物の選択性等の従来の問題点を解決するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、触媒としてイオン伝導

体上に異なる二種類以上の金属種からなる金属および／またはこれらの金属化合物を存在させた触媒を用いて、酸素、水およびメタノールを混合状態でこの触媒と接触させることにより、有効且つ経済的にメタノールの部分酸化物を製造する方法を見いだした。

【0009】即ち、本発明は、イオン伝導体物質上に異なる二種類以上の金属種からなる金属および／またはこれらの金属化合物からなる混合物を存在させ、これにメタノール、酸素および水の混合物を接触させることを特徴とするメタノールの部分酸化物の製造方法である。本発明で用いられる触媒は、実質的にイオン伝導体と異なる二種類以上の金属種からなる金属および／またはこれらの金属の化合物によって形成される。イオン伝導体を使用しない触媒や一種類のみの金属種からなる金属および／または金属化合物とイオン伝導体からなる触媒では反応の進行が阻害されたり、著しい部分酸化物の選択性の低下をもたらす。

【0010】本発明方法において触媒としてイオン伝導体とともに使用する金属もしくは金属化合物を構成する金属は、周期律表で3族、4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族、11族および12族の金属である。具体的には3族金属としては、元素記号Sc、Y、La、Ac等で表される金属であり、4族金属としては、元素記号Ti、Zr、Hfで表される金属であり、5族金属としては、元素記号V、Nb、Taで表される金属であり、6族金属としては元素記号Cr、Mo、Wで表される金属であり、7族金属としては、元素記号Mn、Reで表される金属であり、8族金属としては、元素記号Fe、Ru、Osで表される金属であり、9族金属としては、元素記号Co、Rh、Irで表される金属であり、10族金属としては、元素記号Ni、Pd、Ptで表される金属であり、11族金属としては、元素記号Cu、Ag、Auで表される金属であり、12族金属としては、元素記号Zn、Cd、Hgで表される金属である。又、本発明方法においてこれらの金属を化合物として使用する場合には、これらの金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、リン酸塩、アンモニウム塩、アセチルアセトナート、カルボニル化合物、アルキル錯体、アンミン錯体、アリール錯体および／またはホスフィン錯体等として使用することが推奨される。本発明方法においては、これらの構成金属種の異なる二種以上からなる金属および／又は金属化合物をイオン伝導体上に存在させて触媒とする。前記したように本発明方法においてはイオン伝導体上に存在する構成金属種が二種類以上であることが必須となる。

【0011】本発明方法でいう周期律表とは国際純正および応用化学連合無機化学命名法(1989年)による周期律表のことである。

【0012】本発明方法を実施し易くするために、触媒を調製する際に金属成分と共に導電性炭素質材料を混合

することが推奨される。更にこれに加えてバインダー等を添加することも推奨される。しかしながら本発明方法においてはこれらの調製法のみに限定されるものではない。

【0013】触媒を調製する際に添加する炭素質物質は、基本的には電気伝導性を有する炭素質物質であれば何等差し支えないが、入手し易い炭素質物質として、例えばグラファイト、活性炭、カーボンブラック、カーボンウィスカー等が挙げられる。又、これらの炭素質物質は金属と混合する前に予め酸化処理を行うことで本発明方法は更に実施し易くなる。

【0014】炭素質物質の酸化処理は、通常の酸素含有気体を用いての加熱処理、酸化性試薬を用いた試薬酸化処理等の様々な方法によって行うことが可能である。例えば、試薬酸化処理としては硝酸水加熱処理、過マンガン酸水溶液処理、重クロム酸水溶液処理、過酸化水素水処理等が挙げられる。しかしながら本発明方法はこれらの処理のみに限定されるものではない。

【0015】又、本発明方法において触媒を成形する際に使用するバインダーとしては種々のものを使用することが可能であるが、その成形し易さからテフロン樹脂粉末を用いホットプレス成形することが好ましい。無論、本発明方法がこれらの材料及び方法のみに限定されない。

【0016】本発明方法で用いられるイオン伝導体としてはリン酸、硫酸、塩酸、硝酸等のプロトン酸、ヘテロポリ酸、H-モンモリロナイト、リン酸ジルコニウム等のプロトン伝導体として知られている固体電解質、SrCeO<sub>3</sub>を母体としたペロブスカイト型固溶体等が使用できる。又、パーフルオロカーボンのような含フッ素高分子をベースとし、これにスルホン酸基或いはカルボン酸基などのカチオン交換基の1種以上を導入したもの、例えば、Nafion(デュポン社の登録商標)も使用できる。リン酸等の液体はシリカウールに含浸させて使用したり、イオン透過性のフィルター又は膜ではさんで使用することもできる。

【0017】本発明方法において使用するメタノールは特に精製する必要はなく一般的な試薬純度のものを使用して差し支えない。又メタノール以外の有機物(飽和炭化水素等)との混合物であっても差し支えない。更に、本発明方法においてはこれらのメタノール含有原料、水及び酸素の混合物を導入して実施するが、この際にメタノール及び水は液体状態で導入しても又、気体状態で導入しても差し支えない。液体状態で導入する際には、メタノールおよび／または水に対する溶媒等で希釈して導入しても構わない。更にこれら混合物を気体状態で導入する場合には、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスの混合物として導入しても差し支えない。

【0018】本発明方法に従えば、反応温度は通常-20℃から200℃の範囲で行われるが、0℃から100

℃で行うことがより好ましい。余りに低温で行えば、反応速度の低下と共に冷却等のエネルギーを必要とし、余りに高温で行えば選択率の低下と共に加熱等のエネルギーを必要とするため効率的ではない。

【0019】本発明方法に従えば、反応は一般に常圧で行われるが、必要に応じて加圧もしくは減圧下で実施することも可能である。反応生成物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等のメタノールの部分酸化物は、通常反応生成液もしくはガスから蒸留、凝縮後の蒸留、気液分離後の蒸留、抽出等の方法で分離精製して目的物を得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明方法を実施例に基づき更に詳細に説明する。しかしながら、これらは例示的なものであり、本発明方法は実施例のみによって制限されるものではない。

【0021】実施例1

触媒の調製

(a) グラファイトの酸化処理

グラファイト粉末を8N硝酸水溶液に浸し、これを2時間加熱煮沸させた後、充分純水で洗浄し、これを乾燥させて電極調製に使用した。

(b) 触媒の調製

ディスク状のシリカウール(厚さ1.0mm、直径21mm)に85%リン酸水溶液を含ませ、このディスク上に硝酸酸化処理したグラファイト50mgとイリジウム金属粉末10mg、ロジウム金属粉末10mgおよびテフロン粉末5mgを良く混合した後、ホットプレス法により直径21mmの円形シート状としたものを添加着して触媒を調製した。

\* 30

\*【0022】実施例2

実施例1で調製した触媒を取り付けた容器内へ反応温度を80℃とし、メタノール(8.3容量%)、酸素(40.8容量%)および水蒸気(50.9容量%)の混合ガスを流速34.6ml/分で導入した。この結果、蟻酸メチルおよびジメトキシメタンがそれぞれ0.67μmol/分および0.073μmol/分の速度で生成した。この時二酸化炭素は0.36μmol/分の生成速度であった。これはメタノールの部分酸化物の選択率が67%であることを意味する。

【0023】比較例1

実施例2に使用した触媒のうちイオン伝導体を取り除いたものを触媒として使用した以外は全て実施例2と同一の条件で反応を行った。この結果、蟻酸メチル、ジメトキシメタンおよび二酸化炭素がそれぞれ2.94μmol/分、0.022μmol/分および5.37μmol/分であった。このことは、メタノールの部分酸化物の選択率が36%であることを意味し、部分酸化物の選択性が実施例1に比較して極端に低下したことが判る。

【0024】比較例2～3

触媒調製に使用したディスク上にそれぞれ酸化処理したグラファイト25mg、テフロン粉末5mgおよびイリジウムまたはロジウム粉末のみをそれぞれ10mgの混合物をホットプレス法によりシート状にしたものを添着させてその他は全て実施例2と同一の条件で反応を行った。結果は、表1に示したようにそれぞれメタノールの部分酸化物の生成は殆ど確認されず、部分酸化物の選択率は0%であった。

【表1】

添加金属	生成速度(μmol/分)		
	二酸化炭素	ジメトキシメタン	蟻酸メチル
イリジウム	0.09	0	TRACE
ロジウム	0.01	0	0

【0025】

【発明の効果】本発明に従えば、以下の効果が得られる。

(1) 極めて穏和な条件で、選択率良くメタノールの部分酸化物を製造することが出来る。

(2) 極めて簡便な装置を使用して、シンプルなプロセスで極めて経済的にメタノールの部分酸化物を製造でき\*

※る。

(3) メタノール、酸素および水を予め分離せずに混合物として反応を遂行することが出来、プロセス的な観点からも簡便にメタノールの部分酸化物を製造することが出来る。  
等の多くの利点を有したメタノールの部分酸化物の製造方法となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 67/00		8018-4H		
69/06		8018-4H		
// C 07 B 61/00	3 0 0			